



УДК 541.64:678.01

Поверхностные явления при образовании и отверждении клеевого слоя модифицированной карбамидформальдегидной смолы

Глазков С.С., Снычева Е.В., Рудаков О.Б.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 29.04.2011 г.

Аннотация

Рассмотрены адсорбционные явления и адгезионные характеристики при образовании клеевого шва между древесными подложками и модифицированной карбамидоформальдегидной смолой. Установлено влияние размер микропор древесины и глобул латекса-модификатора на особенности протекания сорбционных и диффузионных процессов и характер образующегося клеевого шва.

Ключевые слова: химия твердого тела, адсорбция, хемосорбция, целлюлоза, древесина, латекс, карбамидоформальдегидная смола.

Are considered adsorption the phenomena and adhesive characteristics at formation of a glutinous seam between wood substrates and modified carbamide adhesive. Influence the size of micropores of wood and globules latex - the modifier on feature of course sorption and diffusion processes and character of a formed glutinous seam is established.

Keywords: chemistry of a firm body, adsorption, chemisorption, cellulose, wood, latex, carbamide adhesive.

Введение

В основе современной теории адгезии лежит целый ряд теорий, каждая из которых дополняет и развивает комплекс представлений о данном явлении. Имеют место адсорбционная, диффузионная, электрическая, а также электрорелаксационная теории склеивания [1-3].

В соответствии с современной адсорбционной теорией образование клеевого шва является многостадийным процессом. В первый период времени происходит перемещение макромолекул полимера в результате броуновского движения из раствора к поверхности подложки. При этом миграция молекул может сопровождаться одновременно ориентационными эффектами полярных групп молекул клея относительно полярных участков подложки, если таковые имеются [4-6].

Согласно данной теории, вторым этапом является адсорбция. Межмолекулярные силы начнут действовать, когда расстояние между молекулами клея и подложки станет меньше 0,5 нм. Причем данные силы могут быть самого

различного характера: дисперсионные, индукционные, ориентационные и водородные, с энергией связи от 0,4 кДж/моль (дисперсионные) до 42 кДж/моль (водородные) [1].

На заключительном этапе склеивания происходит удаление растворителя и повышение когезионной прочности клея. Упрочнение полимера достигается различными путями в зависимости от природы клея. В нашем случае отверждение карбамидоформальдегидной смолы (КФС) происходит в результате поликонденсационных процессов структурирования либо только под действием кислых катализаторов, в частности щавелевой кислоты (холодное отверждение), либо под влиянием кислых катализаторов и тепла, т.е. термоотверждение, которое характеризуется более высокой скоростью склеивания [6,7].

Что касается явления адсорбции, следует отметить, что введение небольших количеств латексных композиций, размеры частиц которых достигают в случае синтетических латексов 300...400 нм, должно обеспечивать на стадии адсорбции снижение величины последней. Глобулы латекса, играя роль активного наполнителя, оседают на поверхности подложки, обеспечивают закупорку пористой структуры адсорбата и тем самым увеличивают число точек контакта. Выполняя своеобразную роль “шлюзового затвора”, латексные частицы способствуют увеличению толщины клеевого слоя и снижают риск образования “голодного” клеевого шва [8]. Потому целью данной работы явилась задача выяснения особенностей механизма отверждения карбамидоформальдегидных смол в присутствии латексных систем, которые по вышеуказанным причинам и в силу термодинамической неустойчивости способны оказывать существенное влияние на свойства клеевого шва и композита в целом.

Эксперимент

Для проверки вышеуказанной гипотезы был проведен эксперимент по изучению адсорбционных характеристик систем: древесина – КФС, древесина – модифицированная КФС, древесина – латекс.

Исследование адсорбции на начальном этапе заключалось в установлении лимитирующей стадии, то есть какие внутри- или внешнедиффузионные процессы определяют общую скорость адсорбции.

С этой целью были приготовлены образцы березы с размерами 8×8×10 мм (последний размер вдоль волокон), которые были высушены до постоянной массы и хранились в эксикаторе над слоем прокаленного хлористого кальция. Готовился ряд растворов КФС марки КФЖ, латекса типа БС-65А, стабилизированного карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ), а также растворы КФЖ с различным содержанием клеевой латексной композиции (КЛК). Концентрацию всех растворов выдерживали на уровне 30 % мас. и условной вязкостью 12 с, определенной на приборе ВЗ-4.

В приготовленные растворы с известным, заданным составом помещались образцы древесины и через определенные промежутки времени их вынимали, сушили и определяли привес массы; раствор анализировали на изменение сухого остатка. Таким образом, были сняты кривые кинетики адсорбции, каждая из которых являлась средней величиной 5 параллельных измерений.

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1 (кривые, имеющие перегибы, приводятся с доверительными интервалами), величина удельной адсорбции или количество поглощенного образцом полимерного вещества имеет максимальное значение (0,17 г/г) для чистой смолы. Для модифицированной КФС с ростом содержания латекса наблюдается последовательное снижение величины удельной адсорбции 0,09; 0,058; 0,042 г/г при содержании латекса соответственно 0,05; 0,1; 15,0 % мас. В случае чистого латекса отмечен минимальный уровень удельной адсорбции – $1,5 \cdot 10^{-2}$ г/г.

Характер кривых (рис. 1) показывает, что в случае минимального содержания латекса наблюдается максимальная скорость адсорбции. Данное обстоятельство вероятно связано с наличием эмульгатора в составе латекса. То есть, при низких концентрациях латекса в первую очередь проявляется эмульгирующий эффект, а затем закупорка поровой системы адсорбата (поверхности древесины). Первый ускоряет процесс, второй ограничивает диффузию олигомера КФС вглубь древесного образца.

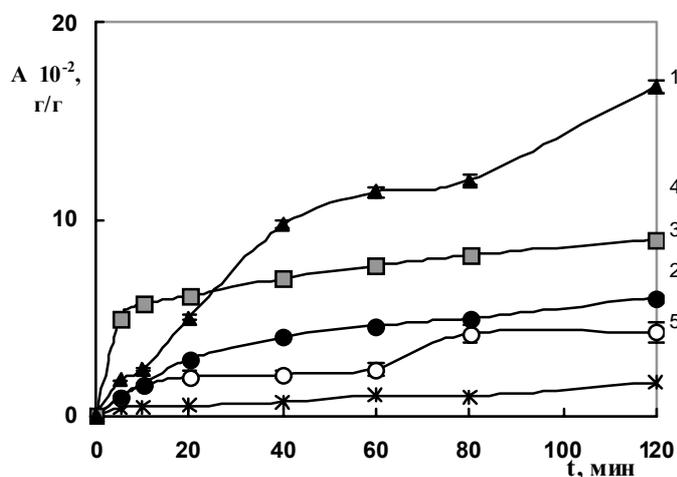


Рис. 1. Кинетика адсорбции КФС с различным содержанием КЛК:
 1 – КФС; 2 – КЛК; 3 – КФС + 0,1% КЛК;
 4 – КФС + 0,5% КЛК; 5 – КФС + 15,0 % КЛК

В целях определения лимитирующей стадии адсорбции чистой КФС и модифицированной на древесину был использован метод, основанный на сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей степени завершенности процесса от времени [9]. Для этого по экспериментальным данным были построены графики зависимости степени завершенности процесса $F = A/A_{max}$ от времени \sqrt{t} (рис. 2).

По оси абсциссы от нуля до 18 с (рис. 2) зависимости F от \sqrt{t} нелинейные. Вследствие погрешности эксперимента участки графиков соответствующие началу испытаний ($\sqrt{t} \in [0;18]$) не рассматривались. После 18 с зависимость величины степени завершенности процесса от параметра времени \sqrt{t} изучаемых образцов носит прямолинейный характер (линии тренда с высоким коэффициентом корреляции для экспериментальных точек подтверждают прямолинейную зависимость). Поэтому можно утверждать, что процесс адсорбции КФС, КЛК и КФС, содержащей 0,5% КЛК на древесину лимитируется внешней диффузией.

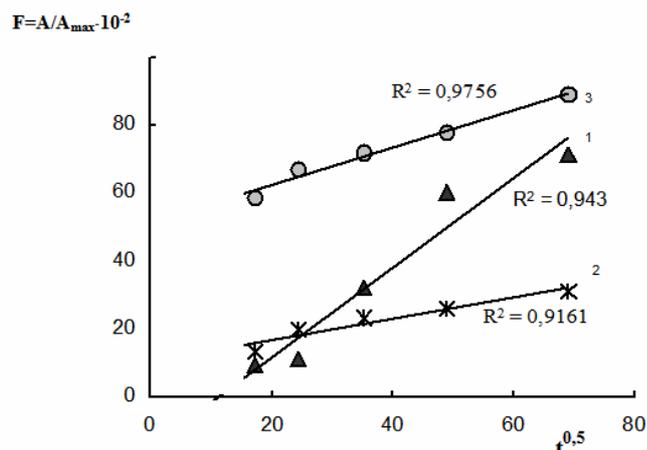


Рис. 2. Зависимость F от \sqrt{t} : 1 – КФС; 2 – КЛК; 3 – КФС + 0,5% КЛК

Изотермы адсорбции, приведенные на рисунке 3, подтверждают предложенный механизм модифицирующего влияния латекса в процессе образования клеевого шва. Характер кривых больше подходит для изотерм S-типа (в соответствии с классификацией форм изотерм адсорбции) [10].

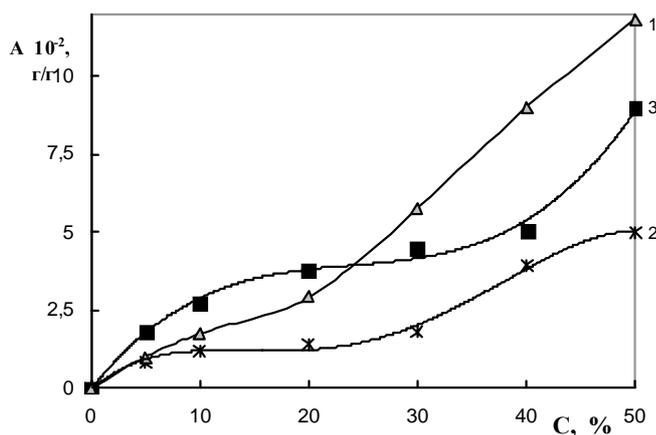


Рис. 3. Изотермы адсорбции для исходной и модифицированной системы: 1 – КФС; 2 – КЛК; 3 – КФС + 15,0% КЛК

Для данного типа характерна ситуация, когда сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом. При этом молекулы растворенного вещества стремятся расположиться в виде кластеров или цепей; такому их положению способствует сильная адсорбция растворителя, в данном случае воды [10].

Величины адсорбции дисперсных частиц (мицелл) латексов БС-65А, БСК-70/2 и БН-40 ГК из их водных растворов в области концентраций 5,0...50,0 % примерно в 2 раза ниже по сравнению с КФС марки КФЖ. Это различие обусловлено протеканием адсорбции латексных мицелл сополимеров бутадиена на внешней поверхности адсорбента, так как степень доступности внешней поверхности значительно выше внутренней поверхности пор торцевой поверхности древесины. Доступность внутренней поверхности пор определяется их размерами и размерами частиц дисперсной фазы. Частицы с размерами более высокими, чем диаметр пор (характерно для мицеллярных частиц латексов) не проникают внутрь капилляров, имеющих наиболее сильно развитую поверхность.

По приведенным кинетическим кривым возможно рассчитать коэффициенты диффузии или кинетические коэффициенты, однако в данной работе такая задача не стояла [11, 12].

Введение клеевой латексной композиции (КЛК) обеспечивает снижение вязкости КФС (табл. 1) улучшает смачиваемость контактной поверхности. Для других показателей наблюдаются интервалы содержания КЛК, где свойства смолы имеют экстремальный характер, в частности для прочности склеивания. В данном случае (табл. 1) экстремум располагается в интервале до 1,0 % .

Таблица 1. Физико-химические свойства КФС

Показатели	Содержание КЛК**, %									
	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.5	3.0	6.0	12.0
Условная вязкость по ВЗ-4, с	83	65	45	43	42	40	37	36	34	27
Содержание свободного формальдегида, %	1.10	0.75	0.60	0.55	0.85	0.85	0.90	0.95	1.00	1.05
Содержание метилольных групп, %	2.8	4.8	5.1	5.2	4.6	2.4	3.8	4.4	4.1	4.4
Время желатинизации при 100°C в присутствии 1,0 % NH ₄ Cl, с	78	76	69	58	62	65	66	68	70	82
Краевой угол смачивания, °	76	72	67	65	70	69	68	65	62	60
Поверхностное натяжение (σ), мДж/м ²	68	56	53	47	43	41	39	38	37	37
Предел прочности при сдвиге, МПа (после 2 ч кипячения в воде)*	3.5	5.5	6.2	6.3	6.5	5.7	5.2	4.7	4.2	3.1

Примечание – * Прочность при сдвиге определяли при горячем склеивании дубовых образцов, ** - КЛК получена на основе латекса БСК-70/2

Механизм модифицирующего влияния латексных систем нашел свое подтверждение при более детальном изучении процесса отверждения модифицированных смол в условиях холодного отверждения. Отверждение данных смол при комнатной температуре проводили в присутствии щавелевой кислоты (10% раствора) в качестве отвердителя. Для оценки когезионной прочности отверждаемой смолы, определяемой частотой химических связей возникающих в процессе поликонденсации и характером их распределения по объему сеточного полимера, использовали метод испытания предела прочности при разрушении отвержденных образцов кубической формы с размерами 20×20×30 мм. Показано (табл. 2), что в исследуемом интервале концентраций щавелевой кислоты максимальная прочность наблюдается при её содержании 2 % от массы смолы.

Предел прочности при разрушении образцов отвержденной смолы измеряли на четвёртые сутки после смешения смолы с ингредиентами.

По мере снижения концентрации КЛК происходит последовательное уменьшение времени отверждения и значительный рост прочности при разрушении. Причем в области низких концентраций КЛК 0,1...1,0 % происходит резкое ускорение процесса отверждения, которые значительно выше, чем для чистой смолы. С уменьшением содержания щавелевой кислоты отмеченный эффект проявляется более заметно. Вероятно, это связано с возможностью концентрирования гидратированной поверхностью мицелл латекса свободного формальдегида, что приводит к снижению стабильности системы в кислой среде. С увеличением количества латекса в смоле в большей степени проявляется его тормозящее действие на поликонденсационные процессы, протекающие при отверждении связующего.

Таблица 2. Влияние концентрации КЛК на физико-химические свойства КФЖ

Содержание КЛК, %	Содержание щавелевой кислоты, %	* σ , МПа	pH	Время отверждения, мин
0,5	2	41.3	3	5
1		42.9	3	6
2		37.6	3	10
4		32.3	4	18
8		29.6	5	31
12		28.8	6	50
1	3	29.6	2	12
2		17.5	2	15
3		15.0	2	20
4		12.9	3	24
8		10.8	4	40
12		10.3	5	60
Содержание КЛК, %	Содержание щавелевой кислоты, %	* σ , МПа	pH	Время отверждения, мин
Контрольная смола				
-	1	14.1	5	300
	2	19.2	4	40
	3	13.0	3	15
	4	11.6	3	5

С учетом отмеченной тенденции было целесообразно провести исследование процесса склеивания древесины в условиях холодного отверждения модифицированной смолы. Использованы дубовые рейки с размерами 7×20×300 мм и влажностью 7...8 %. Щавелевую кислоту вводили в количестве 1 % от массы смолы, используя её 10 %-ный водный раствор. Расход смолы составил 2,0 г/см². Склеиваемые рейки зажимали в струбцинах при среднем давлении 5 кг/см² и выдерживали под давлением в течение 1 суток. Затем рейки освобождали от зажима и выдерживали при комнатной температуре еще трое суток. После чего вырезали стандартные образцы для испытания предела прочности при сдвиге. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние КЛК на предел прочности при сдвиге в условиях холодного отверждения КФС

Концентрация КЛК, % мас.	Предел прочности при сдвиге, МПа
0(контрольная)	0.77
0.5	2.05
1.0	1.32
2.0	1.15
5.0	1.11

Примечание – испытанию подвергались образцы после кипячения в воде в течение 2 ч

Полученные результаты для холодного отверждения предполагают активное участие КЛК в поликонденсационных процессах и формировании матрицы отвержденного сетчатого полимера.

Мицеллярные частицы КЛК с высокой поверхностной энергией, распределяясь по объему смолы, вероятно, служат инициаторами образования

зародышей твердой полимерной фазы, которые в свою очередь увеличивают межфазную поверхность и, соответственно, поверхностную энергию. Такое возрастание поверхностной энергии обуславливает переход двухфазной полимерной системы на определенном этапе твердения в состояние термодинамической неустойчивости. Последнее помогает объяснить резкое ускорение поликонденсационных процессов и значительное сокращение времени отверждения модифицированной смолы (табл. 1). В соответствии с полиструктурной теорией происходит самоорганизация структуры смолы по схеме: “кластер в кластере”. Таким образом, кластеробразование обусловлено стремлением наполненных систем к термодинамическому равновесию, то есть уменьшению общей поверхностной энергии [13].

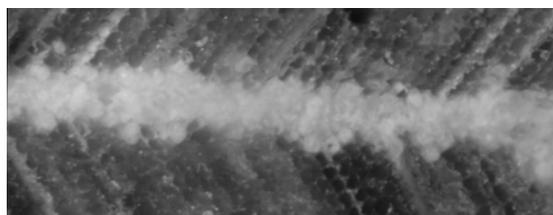
С другой стороны, сетчатая структура полимера приобретает более равномерный характер, определяемый средней молекулярной массой M_c , между узлами “сшивки” и частотой химических связей - “узлов” сетки полимера. Известно, что увеличение числа поперечных связей и, соответственно, уменьшение средней величины M_c до определенного момента сопровождается ростом прочностных показателей. После чего происходит потеря гибкости цепей и увеличение структурных дефектов сетки.

Анализ микроснимков (рис. 4 и 5) экспериментально подтвердил предположение о возможном механизме модифицирующего влияния КЛК на процесс образования клеевого шва. В отличие от чистой КФЖ (рис. 4), клеевой шов которой имеет разрывы сплошности, а также большую толщину и глубину впитывания; для модифицированной КФЖ (рис. 5) наблюдается более узкий и равномерный характер клеевого шва без видимых разрывов сплошности.



чистая КФЖ (80×)

Рис. 4. Клеевой шов чистой КФЖ (80×)



КФЖ, содержащая 4,0 % КЛК (80×)

Рис.5. Клеевой шов на основе КФЖ, содержащей 4,0 % КЛК (80×)

Результаты исследований, приведенных в статье, реализованы в ряде способов изготовления плит из древесных стружек и подсолнечной лузги [14 – 17].

Заключение

Таким образом, обнаруженный эффект влияния стабилизированного латекса на процесс отверждения карбамидоформальдегидной смолы марки КФЖ может найти свое объяснение в иницирующей роли мицеллярных частиц при образовании термодинамически более вероятной самоупорядоченной структуры полимерной матрицы с меньшим числом структурных дефектов сетки и, как следствие, более высокими прочностными показателями.

Список литературы

1. Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. - М.: Лесн. пром-ть, 1964. – 248 с.
2. Фрейдин А.С. Вуба К.Т. Прогнозирование свойств клеевых соединений древесины. – М.: Лесн. пром-ть, 1980. – 224 с.
3. Цветков В.Е. Совершенствование процесса склеивания древесных материалов: автореф. дис. ... докт. техн. наук – М., 1991. – 44 с.
4. Глазков С.С. Сорбционные процессы с периодическим изменением полярности целлюлозосодержащей поверхности композитов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009, Том 9. Выпуск 2. – С.233- 238.
5. Глазков С.С. Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009, Том 9. Вып. 1. – С.59- 65.
6. Глазков С.С. Адсорбционные процессы в условиях изотермической пропитки древесины растворами олигомеров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008, Том 8. Вып. 3. – С.454 - 464.
7. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. – Введ. 01.07.89. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 22 с.
8. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. Пер. с англ./ Пер. Ю.А. Гаращенко и др.; Под ред. В.П. Батизата. М: Машиностроение, 1980. – 368 с.
9. Кутепов А.М. Бондарева Т.И. Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 528 с.
10. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Ельнин Г.Э.. Ионный обмен. Сорбция органических веществ– Л.: Наука, 1969. – 335 с.
11. Дерягин, Б.В. Кинетика диффузии в порах.– М.: Химия, 1969. – 207 с.
12. Беррер, Р. Диффузия в твердых телах.- М.: Иностран. Лит-ра, 1948. – 504 с.
13. Соломатов В. И. Синергетика композиционных материалов. – Липецк: НПО «Ориус», 1994.– 153 с.
14. Пат. 2196045 РФ, С2 7 В 27Н 3/02, С 08 L 97/02. Способ изготовления плит из подсолнечной лузги/ С.С.Глазков; заявитель и патентообладатель ВГЛТА.- № 2000121318/13; заявл. 08.08.2000; опубл. 10.01.2003, Бюл. № 1.– 4с.
15. Пат. 2014216 РФ, МКИ⁵ В27Н 1/02. С 08 L 97/02. Способ изготовления плит из подсолнечной лузги / С.С. Глазков, Л.К. Семенова, В.А. Васкерчан. – 5013331/05; заявл. 17.10.91; опубл. 15.06.94, Бюл. № 11. – 3 с.
16. Пат. 92008046. Способ изготовления древесностружечных плит / С.С. Глазков, Л.И. Бельчинская, Л.К.Семенова, А.Г. Кермин. - Заявл. 24.11.92. опубл. 1997, Бюл. № 6.
17. Пат. 2176186 RU, С1 7 В 27 N 3/02, С 08 L 97/02 .Способ изготовления древесностружечных плит / С.С. Глазков; заявитель и патентообладатель ВГЛТА. – № 2000121010/04; заявл. 04.08.2000; опубл. 27.11.2001, Бюл. № 33. – 5 с.

Глазков Сергей Сергеевич – д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Glazkov Sergey S. – д.т.н., professor of the department of physic and chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: glackov@mail.ru

Снычева Елена Васильевна – к.х.н., научный сотрудник кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Рудаков Олег Борисович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Snycheva Elena V. – к.х.н., science of the department of physic and chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: glackov@mail.ru

Rudakov Oleg B. – д.х.н., professor, head of the department of physic and chemistry, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: glackov@mail.ru